# Über die Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf einige 8-Substitutionsprodukte des Kaffeins.

---

## Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Hohen Philosophischen Fakultät

der

Vereinigten Friedrichs-Universität Halle-Wittenberg

vorgelegt von

**Leonhard Düben.**

Halle (Saale).
Druck von Heinrich John.
1917.

Referent: Prof. Dr. Schulze.

Meinen Eltern!

# Inhaltsverzeichnis.


| | Seite |
|---|---|
| A. Theoretischer Teil | 7—16 |
| B. Praktischer Teil | |
| 1. Phenylmagnesiumbromid und Methoxykaffein | 17—19 |
| 2. Phenylmagnesiumbromid und Aethoxykaffein | 19 |
| 3. Phenylmagnesiumbromid und 8-Phenylkaffein | 19—21 |
| 4. Körper 152°—153° aus Alkoxykaffein und 8-Phenylkaffein | 21 |
| 5. Perchlorate der Körper $C_{20}H_{22}N$ | 21—22 |
| 6. Perchlorat des Körpers II aus Alkoxykaffein und 8-Phenylkaffein | 22—23 |
| 7. α- und β-Chlormethylat des Triphenyldesoxykaffeins | 24 |
| 8. Perchlorate der α- und β-Methylammoniumbase aus Triphenyldesoxykaffein | 25 |
| 9. Platinsalze der α- und β-Methylammoniumbase des Triphenyldesoxykaffeins | 25—26 |
| 10. Goldsalze der α- und β-Methylammoniumbase des Triphenyldesoxykaffeins | 26—27 |
| 11. Perchlorat des Dihydrotriphenyldesoxykaffeins | 27—28 |
| 12. Triphenyldihydrodesoxykaffein (freie Base) | 28 |
| 13. Salze des Triphenyldihydrodesoxykaffeins | 28—29 |
| 14. Perchlorat des Acetyldihydrotriphenyldesoxykaffeins | 29—30 |
| 15. Phenylmagnesiumbromid und Aethoxykaffein + Schwefelkohlenstoff | 30—31 |
| 16. Phenylmagnesiumbromid und Methoxykaffein + Schwefelkohlenstoff | 31—33 |
| 17. Phenylmagnesiumbromid und Kaffein + Schwefelkohlenstoff | 33—35 |
| 18. Phenylmagnesiumbromid und 8-Methylkaffein + Schwefelkohlenstoff | 35—37 |
| 19. Phenylmagnesiumbromid und 8-Phenylkaffein + Schwefelkohlenstoff | 37—39 |

# Theoretischer Teil.

Vor ca. 10 Jahren hat H. Schulze[1]) gefunden, daß bei der Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf das Kaffein und einige seiner Derivate eine Reihe von Körpern entstehen, die sich von dem Ausgangsmateriale dadurch ableiten, daß an die Stelle eines Sauerstoffatoms zwei Phenylgruppen getreten sind. Das Kaffein lieferte ihm so eine Verbindung $C_{20}H_{20}N_4O$; das 8-Methylkaffein ging über in ein Produkt der Formel $C_{21}H_{22}N_4O$. Einen etwas verwickelteren Verlauf nahm die Reaktion beim Aethoxy- und Methoxykaffein. Hierbei entsteht als Hauptprodukt der Reaktion der gleiche Körper $C_{26}H_{24}N_4O$; bei den Nebenprodukten wurden damals gewisse Differenzen beobachtet. Zur Erklärung dieser merkwürdigen Beobachtung hat H. Schulze schon damals darauf hingewiesen, daß bei den Alkoxykaffeinen durch das Phenylmagnesiumbromid zunächst ein Ersatz der Alkoxylgruppe durch den Phenylrest stattfinden müsse und daß dann, wie bei dem Kaffein und 8-Methylkaffein der Ersatz eines O-Atomes durch zwei Phenylreste eintritt.

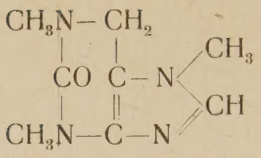
Zur Prüfung dieser Auffassung habe ich das Studium der Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf die Alkoxykaffeine aufgenommen und habe es weiter auf das 8-Phenylkaffein ausgedehnt.

Den aus dem Kaffein und Phenylmagnesiumbromid entstehenden Körper hat E. Enkelstroth[2]) untersucht und hat für ihn die folgende Formel wahrscheinlich gemacht, nach der er als ein Diphenyldesoxykaffein aufzufassen wäre, homolog dem Desoxykaffein,[3]) das durch Reduktion des Kaffeins entsteht.

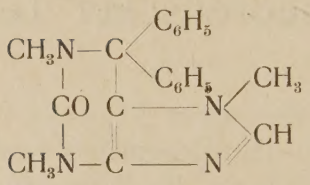
[1]) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **40**, 1744 (1907).

[2]) Diss. Halle 1910.

[3]) Baillie u. Tafel, Ber. **32**, 69 (1899); J. Tafel, Ber. **32**, 3206 (1899).

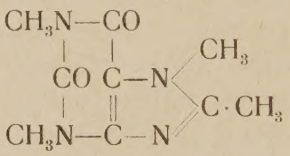


Desoxykaffein.

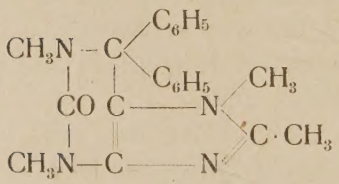


6-Diphenyldesoxykaffein.

Analog schreibt O. Steffens,[1]) der den aus dem 8-Methylkaffein erhaltenen Körper $C_{21}H_{22}N_4O$ untersucht hat, diesem die Struktur eines 8-Methyl 6-diphenyldesoxykaffeins zu.



8-Methylkaffein.



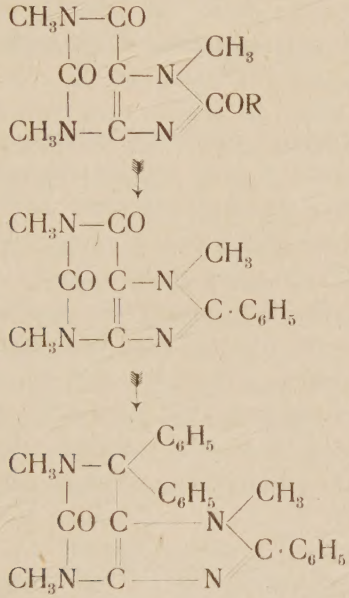
8-Methyl 6-diphenyldesoxykaffein.

Die Konstitution dieser Körper geht daraus hervor, daß sie beim Erhitzen mit Salzsäure auf höhere Temperatur zerfallen in Kohlendioxyd, Methylamin, Ammoniak, Sarkosin und Benzophenon. Ferner entsteht im Falle des Körpers $C_{20}H_{20}N_4O$ noch Ameisensäure, im Falle des Körpers $C_{21}H_{22}N_4O$ noch Essigsäure.

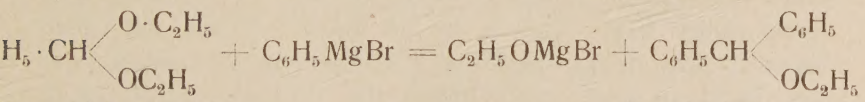
Der aus dem Aethoxy- und Methoxykaffein entstehende Körper $C_{26}H_{24}N_4O$ ist nach allen seinen Eigenschaften ein Homo-

[1]) Diss. Halle 1912.

loges dieser beiden Körper und demzufolge als ein 8-Phenyl 6-diphenyldesoxykaffein aufzufassen. Seine Bildung aus den Alkoxykaffeinen geht zweifellos so vor sich, daß zunächst die Alkoxylgruppe dieser Kaffeinderivate durch die Phenylgruppe ersetzt wird und dann Ersatz des in 6-Stellung befindlichen Sauerstoffatoms durch zwei Phenylreste eintritt.



Der Ersatz von Alkoxylgruppen durch Alkylgruppen mit Hilfe von Grignard'schen Lösungen ist schon häufig beobachtet worden,[1]) wenn auch der Ersatz von Methoxyl- und Äthoxylgruppen durch die Phenylgruppe schwieriger zu erfolgen scheint. So konnten z. B. Tschitschibabin und S. A. Jelgasin[2]) die Oxäthylgruppen des Benzaldehydacetals mit Hilfe von Phenylmagnesiumbromid schrittweise durch die Phenylgruppe ersetzen:



Benzaldehydacetal — Benzhydrylaethylaether

[1]) E. Spaeth, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **47**, 766 (1914); Monatshefte für Chemie **35**, 319 (1914).

[2]) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **47**, 49 (1914).

$$C_6H_5CH\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix} + 2\,C_6H_5MgBr = 2\,C_2H_5OMgBr + C_6H_5CH\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_6\end{matrix}$$

Benzaldehydacetal — Triphenylmethan.

Ganz ähnlich kam auch u. a. E. Spaeth[1]) aus dem Benzylmethylaether mit Phenylmagnesiumbromid zum Diphenylmethan.

$$C_6H_5CH_2OCH_3 + C_6H_5MgBr = CH_3OMgBr + C_6H_5CH_2C_6H_5$$

Benzylmethylaether — Diphenylmethan.

Daß die Bildung des Triphenyldesoxykaffeins über das 8-Phenylkaffein geht, ist auch deshalb anzunehmen, weil bei der Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf 8-Phenylkaffein genau dieselben Reaktionsprodukte isoliert werden konnten wie bei den beiden Alkoxykaffeinen. Das 8-Phenylkaffein habe ich wie schon Steffens[2]) durch Methylierung des 8-Phenyltheophyllins erhalten, welch letzteres ich aus dem Dimethylcyanacethylharnstoff über das 4·5-Diamino 2·6-dioxy 1·3-dimethylpyrimidin durch Kondensieren des letzteren mit Benzaldehyd nach der schönen Methode von W. Traube[3]) aufbaute. Auch beim 8-Phenylkaffein ist das wichtigste Reaktionsprodukt ein Körper $C_{26}H_{24}N_4O$, der sich, wie schon Steffens gefunden hat, als völlig identisch erwies mit dem Triphenyldesoxykaffein, das aus dem Aethoxy- und Methoxykaffein erhalten war. Auf einige weitere Produkte, die bei allen diesen Reaktionen nebenbei entstehen und die nur teilweise schon früher beobachtet waren, werde ich weiter unten zu sprechen kommen. Zunächst will ich mich mit einigen Derivaten des Triphenyldesoxykaffeins befassen.

Da das Triphenyldesoxykaffein vier tertiäre Stickstoffatome besitzt, reagiert es bei 145°—155° mit Jodmethyl unter Bildung eines quaternären Additionsproduktes, das ich allerdings nicht direkt isoliert habe, sondern das ich durch Schütteln mit Chlorsilber zunächst in das zugehörige Chlormethylat umwandelte, weil das Jodid zu leicht unter Jodabgabe verändert wird. Es ist

[1]) Monatshefte für Chemie **35**, 329 (1914).
[2]) Diss. Halle 1912.
[3]) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **39**, 233 (1906).

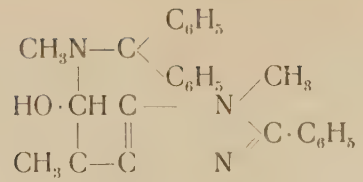
bemerkenswert, daß es mir gelang, durch Kristallisation des Chlorids aus Wasser zwei verschiedene Formen der quaternären Verbindung zu erhalten, während die quaternären Salze aus dem Diphenyldesoxykaffein[1]) und dem 8-Methyl 6-diphenyldesoxykaffein[2]) einheitlicher Natur sind. Übrigens hat J. Tafel bei dem Jodmethylate des Desoxykaffeins ähnliche Verhältnisse beobachtet.[3]) Er fand nämlich, daß dieses Jodmethylat nicht einheitlich sei; eine Trennung der beiden Formen hat er nicht durchgeführt. Über den Ort, an dem der Übergang des dreiwertigen Stickstoffs in den fünfwertigen erfolgt ist, kann ich leider nichts aussagen; beim Jodmethylat des Kaffeins ist nach den Arbeiten von E. Schmidt[4]) die Addition in Stellung 9 erfolgt, während J. Tafel es bei den Jodmethylaten des Desoxykaffeins für möglich hält, daß die Addition in Stellung 1 oder 7 erfolgt sei. Eine Prüfung wäre durch Untersuchung der Spaltungsprodukte mit Salzsäure möglich gewesen; bei einer Addition an Stellung 9 hätte als einziges aminisches Spaltungsprodukt Methylamin entstehen müssen,[5]) während bei einer Addition in Stellung 1, 3 oder 7 neben diesem Ammoniak und Dimethylamin sich hätten nachweisen lassen müssen. Das Verbot des Überführens von Platinchloriddchlorwasserstoffsäure in ihre Salze hat diese Prüfung verhindert.

Ähnlich wie das Diphenyldesoxykaffein und das Methyldesoxykaffein läßt sich auch das Triphenyldesoxykaffein mit Jodwasserstoffsäure reduzieren, wenn auch das entstandene Produkt sehr viel weniger angenehme Eigenschaften zeigt als die niedrigeren Homologen aus dem Diphenyldesoxykaffein und dem 8-Methyldiphenyldesoxykaffein.

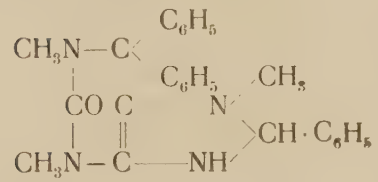
An Formeln kommen für den Körper von vornherein folgende in Betracht, wenn man, wie es wahrscheinlich ist, annimmt, daß der Purinring bei der Reduktion erhalten bleibt.

[1]) E. Enkelstroth, Diss. Halle 1910. 26.
[2]) O. Steffens, Diss. Halle 1912. 10.
[3]) J. Tafel, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **32**, 3212 (1899).
[4]) Annalen der Chemie **228**. 174 (1885); siehe auch H. Biltz, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **43**, 1617 (1910).
[5]) J. Tafel, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **32**, 3212 (1899)

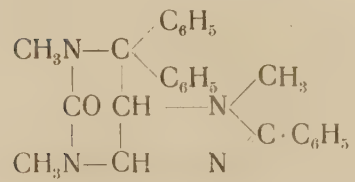
I.



II.



III.



Von diesen drei Formeln fällt III. fort, da der Körper, ähnlich wie die entsprechenden aus dem Diphenyldesoxykaffein und 8-Methyldiphenyldesoxykaffein ein Acetylderivat gibt, das in Form seines Perchlorates isoliert werden konnte. Eine Entscheidung zwischen Formel I. und II. läßt sich zur Zeit nicht treffen, doch erscheint Formel II als die wahrscheinlichere.

H. Schulze[1]) hat weiter bei der Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Aethoxykaffein einen interessanten sauerstofffreien Körper isoliert, dem er die Formel $C_{20}H_{22}N_4$ zuerteilt. Ich habe diese Verbindung ebenfalls aus dem Aethoxykaffein erhalten, wenn auch mit schlechterer Ausbeute; ich habe festgestellt, daß sie auch bei der Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid sowohl auf das Methoxykaffein als auch auf das 8-Phenylkaffein entsteht. Die Ausbeute ist allerdings sehr schwankend; sie scheint in hohem Maße von Zufälligkeiten abhängig zu sein. Eine direkte Abscheidung in kristallinischer Form, wie sie H. Schulze beschreibt, habe ich nicht beobachtet, sondern ich habe den Körper stets zunächst als Öl erhalten, das erst allmählich teilweise kristallinisch erstarrt. Überdies hat sich gezeigt,

[1]) l. c.

daß der Körper sehr zersetzlich ist; sein Perchlorat, das aus Alkohol und Äther gut kristallisiert, scheint dagegen beständig zu sein. Die Analysen des Perchlorats lassen es möglich erscheinen, daß die Formel $C_{20}H_{22}N_4$ einer Revision bedürftig ist; eine Spaltung, die einen Einblick in seine Konstitution hätte gewähren können, mußte aus dem beim Chlormethylat des Triphenyldesoxykaffeins angeführten Grunde unterbleiben. Über seine Entstehung aus dem Aethoxykaffein und Methoxykaffein läßt sich nur soviel sagen, daß seine Bildung ebenfalls über das 8-Phenylkaffein hinweg gehen muß, was aus seiner Darstellung auch aus diesem hervorgeht. Wahrscheinlich ist, daß der Körper den Imidazolring noch unverändert enthält, während der Pyrimidinring einer vielleicht tiefgreifenden Veränderung unterliegt.

H. Schulze[1]) hat ferner aus den Einwirkungsprodukten des Phenylmagnesiumbromids auf Aethoxykaffein einen Körper von der Formel $C_{12}H_{13}N_3O_2$ isoliert. Infolge etwas abgeänderter Arbeitsweise habe ich diesen, der offenbar ein Zersetzungsprodukt gewesen ist, nicht erhalten. Dagegen ist es mir gelungen, aus den Reaktionsprodukten des Methoxy- und auch des Aethoxykaffeins ein Perchlorat zu isolieren, das sich identisch erwies mit dem Perchlorate, das schon O. Steffens[2]) aus den Einwirkungsprodukten von Phenylmagnesiumbromid auf 8-Phenylkaffein gewonnen hat. O. Steffens erteilt diesem die empirische Formel $(C_{28}H_{36}N_8O_2)(HClO_4)_2$, möglicherweise ist diese aber in die nicht sehr verschiedene $(C_{14}H_{18}N_4O)HClO_4$ abzuändern. Ein Spaltungsversuch mit Salzsäure mußte auch hier unterbleiben.

Eine sehr merkwürdige Beobachtung habe ich dann infolge der Kriegsverhältnisse gemacht. Wegen der Benzolbeschlagnahme mußte ich vorübergehend ein Benzol benutzen, das dem Institute eine hiesige Firma freundlichst überlassen hatte und das ich nach Reinigung durch Destillation als Lösungsmittel für das Aethoxykaffein gebrauchte. Bei der Aufarbeitung der Reaktionsflüssigkeit fand ich, daß anstatt des Triphenyldesoxykaffeins ein intensiv gelber Körper entsteht; außerdem erhielt ich etwas Triphenyldesoxykaffein und wenig von dem Perchlorat $(C_{14}H_{22}N_4O)HClO_4$.

[1]) Ber. **40**, 1752 (1907).
[2]) Diss. Halle 1912, 46.

Bei der näheren Untersuchung des gelbgefärbten Körpers erwies er sich zu meiner Überraschung als schwefelhaltig. Ich glaubte zunächst, daß dieser Schwefelgehalt durch den Thiophengehalt des angewandten Benzols bedingt sei, trotzdem das Benzol, das ich aus Sparsamkeitsrücksichten stets zurückgewann, nach wie vor die Isatinprobe zeigte und sich andererseits bei der nochmaligen Verwendung normal verhielt und kein schwefelhaltiges Produkt mehr lieferte. Ich habe deshalb zu einigen Versuchen reines Benzol verwandt, dem ich Thiophen zusetzte. Andererseits habe ich die gleiche Sorte Benzol, die den schwefelhaltigen Körper lieferte, durch Behandeln mit Quecksilberacetat[1]) von den thiophenartigen Körpern befreit und dann als Lösungsmittel für das Aethoxykaffein benutzt. In beiden Fällen verlief die Reaktion normal, ich konnte keinen schwefelhaltigen Körper erhalten. Einerseits konnte also das Thiophen nicht die Ursache seiner Bildung sein, andererseits mußte der den Schwefel liefernde Benzolbestandteil durch das Mercuriacetat mit entfernt worden sein.

Nach einer Reihe von weiteren mühevollen Versuchen, die nicht angeführt werden sollen, weil sie ergebnislos verliefen, zeigte sich endlich, daß diese eigentümliche Reaktion durch einen Gehalt des benutzten Benzols an Schwefelkohlenstoff bedingt war. Dieser Gehalt an Schwefelkohlenstoff war dadurch zu erklären, daß die Reinigung mit Schwefelsäure, die sonst mit dem Handelsbenzol zur Entfernung des Schwefelkohlenstoffs vorgenommen wird, infolge des Mangels an Schwefelsäure garnicht oder nur mangelhaft durchgeführt worden war. Als ich bei einem weiteren Versuche dem als Lösungsmittel benutzten Benzol Schwefelkohlenstoff absichtlich hinzugab, erhielt ich sowohl aus dem Aethoxy- als auch aus dem Methoxykaffein dieselbe gelbe schwefelhaltige Verbindung vom Schmelzpunkt 202°, während die sonst, ohne Schwefelkohlenstoffzusatz beobachteten Körper garnicht oder nur in geringer Menge nebenbei entstehen.

Bei dem Interesse, das diese merkwürdige Reaktion besitzt, habe ich weiter untersucht, ob auch andere hierher gehörige Purinderivate sich ähnlich verhalten. Das ist in der Tat der

[1]) O. Paolini und B. Silbermann, Chem. Zentralblatt 1916, I, 616.

Fall. Auch das Kaffein liefert mit Phenylmagnesiumbromid und Schwefelkohlenstoff in benzolischer Lösung einen schön kristallisierenden schwefelhaltigen Körper, nebenbei entsteht etwas Diphenyldesoxykaffein und eine geringe Menge eines schwefelfreien Körpers, der von H. Schulze[1]) auch unter den Einwirkungsprodukten von Phenylmagnesiumbromid auf Kaffein aufgefunden ist und der von anderer Seite näher untersucht werden soll. Der schön kristallisierende Körper der Formel $C_{14}H_{18}N_4O$ [2]) bildet sich bei Anwesenheit von Schwefelkohlenstoff nicht.

Ebenso erhielt ich aus dem 8-Methylkaffein und Phenylmagnesiumbromid bei Gegenwart von Schwefelkohlenstoff ein schwefelhaltiges Produkt, das offenbar ein Homologes des entsprechenden aus dem Kaffein entstehenden Körpers ist. Als Nebenprodukte fanden sich etwas Methyldiphenyldesoxykaffein und eine reichliche Menge des von O. Steffens[3]) bei der Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf 8-Methylkaffein erhaltenen Produktes, das er wie ich in Form des Perchlorates isolierte.

Besonderes Interesse bot dann die Untersuchung des aus dem 8-Phenylkaffein in gleicher Weise entstehenden Produktes. Ich erwartete, aus dem 8-Phenylkaffein den gleichen Körper zu erhalten wie aus dem Aethoxy- und Methoxykaffein. Diese Erwartung traf nicht zu. Ich erhielt zwar auch aus dem 8-Phenylkaffein bei analoger Behandlung einen schwefelhaltigen Körper, der in seiner Zusammensetzung dem gelben schwefelhaltigen Körper aus den Alkoxykaffeinen sehr nahe kommt; trotzdem sind beide Stoffe von einander verschieden. Das aus dem 8-Phenylkaffein entstehende Produkt ist ganz offenbar ein Homologes der aus dem Kaffein und dem Methylkaffein entstehenden, mit denen es auch die schwach gelbliche Farbe teilt, während das aus den Alkoxykaffeinen entstehende intensiv gelb gefärbt ist; auch die Schmelzpunkte differieren um 15°, und weiter zeigen sich auch analytisch gewisse Unterschiede, so daß ich die Frage der Isomerie der beiden Körper dahingestellt sein lassen muß.

[1]) Privatmitteilung.
[2]) E. Enkelstroth, Diss. Halle 1910, 24.
[3]) Diss. Halle 1912, 37.

Es hat mir ziemlich große Schwierigkeiten verursacht, eine empirische Formel für diese Verbindungen aufzustellen; ich gebe deshalb die nachstehenden nur mit Vorbehalt. Aus dem Kaffein entsteht voraussichtlich ein Körper der Formel $C_{16}H_{17}N_4S_4O_3$, aus dem Methylkaffein ein solcher der Formel $(CH_3)_2C_{16}H_{15}N_7S_4O_3$, während dem aus dem 8-Phenylkaffein und dem aus den Alkoxykaffeinen sich bildenden möglicherweise die gleiche empirische Formel $(C_6H_5)_2C_{16}H_{15}N_7S_4O_3$ zuzukommen scheint.

Es wird die Aufgabe weiterer Untersuchungen sein müssen, den Mechanismus dieser merkwürdigen Verbindungen aufzuklären.

# Praktischer Teil.

### Phenylmagnesiumbromid und Methoxykaffein.

14,4 g Magnesium, 96 g Brombenzol, 0,2 g Jod wurden mit 300 ccm absolutem Äther in Reaktion gebracht und zu der erkalteten Lösung 22 g Methoxykaffein in 600 g Benzol warm gelöst hinzugegeben. Es entstand ein gelber amorpher Niederschlag, der sich bei weiterem sechsstündigen Erhitzen im Wasserbade dunkler färbte. Nach dem Stehen über Nacht wurde mit einem Gemisch von 100 g reiner Salzsäure und 200 g Eis im Scheidetrichter zersetzt. Diese erste Ausschüttelung verarbeitete ich folgendermaßen:

Sie wurde zunächst mit Äther durchgeschüttelt, um Benzol, Diphenyl- und Triphenylkarbinol etc. zu entfernen. Dann gab ich so viel Sodalösung hinzu, daß die Lösung gerade eben gegen Kongopapier neutral reagierte. Nach kurzem Stehen filtrierte ich von dem dadurch entstandenen Niederschlage ab. Dieser wurde mit den späteren Ausschüttelungen mit Salzsäure vereinigt. Das Filtrat machte ich zunächst mit Soda deutlich alkalisch und schüttelte mit Chloroform erschöpfend aus. Diese Lösung in Chloroform engte ich auf ein kleines Volumen ein und schüttelte zunächst mit 50 ccm $\frac{2}{1}$ N Salzsäure, dann mehrmals noch mit Wasser aus. Die filtrierte Lösung machte ich mit Soda alkalisch; dadurch fiel ein öliger, rötlich brauner Niederschlag aus, der durch ein doppeltes Filter abfiltriert wurde. Dieses Öl löst sich in stark verdünnter Essigsäure zu einer rotgelben Flüssigkeit auf. Durch Versetzen mit überchlorsaurem Natrium erhielt ich eine Fällung eines Perchlorates, das zunächst ölig war, das aber nach längerer Zeit kristallinisch erstarrte. Die Ausbeute war

wechselnd bis zu 2 g. Dieses gelbe Perchlorat zeigte den Schmelzpunkt 161°—162°. Dieses Salz soll als Perchlorat des Körpers $C_{10}H_{12}N_4$ bezeichnet werden.

Die von dem Öl abfiltrierte Lösung war gelb gefärbt; sie wurde mit Äther zirka zehnmal ausgezogen. Dabei erhielt ich eine schwach gelb gefärbte Lösung, von der ich nach dem Trocknen den Äther abdestillierte. Es hinterblieb ein wenig gefärbter Sirup, der sich in Wasser mit alkalischer Reaktion löste. Diese Lösung machte ich mit 20% Überchlorsäure gegen Kongopapier ganz schwach sauer und dampfte ein. Dabei kristallisierte ein weiteres Perchlorat aus. Menge 1,6 bis 2 g. Schmelzpunkt 223° unter Aufschäumen. Dieses Perchlorat soll als Perchlorat des Körpers II bezeichnet werden.

Die vereinigten Mutterlaugen von diesem Perchlorat gaben nach monatelangem Stehen noch eine weitere Kristallisation eines anderen Perchlorates, das im Gegensatz zu dem beschriebenen schwer löslichen in Wasser ziemlich leicht löslich ist und aus stark konzentrierten Lösungen in derben Kristallen auskristallisiert Eine nähere Untersuchung dieses Körpers konnte wegen Mangel an Zeit nicht stattfinden. Der Schmelzpunkt ist ganz unscharf. Ich führe nur eine Perchlorsäurebestimmung an.

0,3012 S, 0,1906 Nitronperchlorat[1])
gefunden: 5,52 % Cl.

Die Benzollösung wurde dann noch mehrmals mit konzentrierter Salzsäure ausgeschüttelt. Die stark rot gefärbten sauren Lösungen machte ich mit Soda deutlich alkalisch. Hierdurch entstand eine rotbraun gefärbte harzige Fällung, die abfiltriert und in Chloroform gelöst wurde. Mit dieser Lösung wurde der Niederschlag zusammen verarbeitet, der bei der Neutralisation der erst erwähnten salzsauren Ausschüttelung gewonnen war. Nach dem Abdestillieren des Chloroforms hinterblieb ein brauner Rückstand, der nach dem Vertreiben der Reste von Chloroform und Zusatz von etwas Alkohol kristallinisch erstarrte. Nach dem Aufstreichen auf Ton und Aufbewahren in einer Ätheratmosphäre erhielt ich einen weißen Rückstand, der durch Kristallisation aus

[1]) Siehe S. 23.

heißem Alkohol gereinigt wurde. Ich erhielt so viereckige Tafeln. Menge 2,5 g. Schmelzpunkt 235°.

Der Körper erwies sich als Triphenyldesoxykaffein, das bereits von H. Schulze[1]) und von O. Steffens[2]) beschrieben wurde.

### Phenylmagnesiumbromid und Aethoxykaffein.

14,4 g Magnesium, 96 g Brombenzol, 0,2 g Jod wurden mit 300 ccm absolutem Äther in Reaktion gebracht und zu der erkalteten Lösung 23,6 g Aethoxykaffein in 1000 ccm Benzol warm gelöst hinzugegeben. Die Mischung blieb zunächst klar, beim nachfolgenden Erhitzen auf dem Wasserbade färbte sie sich nach kurzer Zeit gelblich und trübte sich durch Abscheidung eines amorphen Niederschlages, der sich allmählich vermehrte, wobei die Flüssigkeit eine grünlich gelbe Farbe annahm. Nach sechsstündigem Erhitzen ließ ich erkalten und zersetzte mit einem Gemisch von 100 g reiner Salzsäure und 200 g Eis im Scheidetrichter. Die Weiterverarbeitung ist analog der beim Methoxykaffein beschriebenen Darstellung. Ich erhielt hier auch wieder zwei Perchlorate vom Schmelzpunkt 161°—162° und 223° und das Triphenyldesoxykaffein vom Schmelzpunkt 235°.

### Phenylmagnesiumbromid und 8-Phenylkaffein.

5,76 g Magnesium, 38,4 g Brombenzol, 0,2 g Jod wurden mit 125 ccm Äther in Reaktion gebracht und zu der Lösung 9 g 8-Phenylkaffein in 700 ccm Benzol warm gelöst hinzugegeben. Es entstand zunächst ein hellgefärbter Niederschlag, der sich bei sechsstündigem Kochen im Wasserbade fast braun färbte, während die überstehende Flüssigkeit rotbraun gefärbt war. Nach dem Stehen über Nacht zersetzte ich mit einem Gemisch von 40 g reiner Salzsäure und 80 g Eis im Scheidetrichter. Die wässerige gelb gefärbte Schicht schüttelte ich, um Diphenyl-, Triphenylkar-

---

[1]) H. Schulze, Ber. d. deutsch. Chem. Ges. **40**, 1751 (1907).
[2]) O. Steffens, Diss. Halle 1912, 45.

binol etc. zu entfernen, zweimal mit Benzol aus und stumpfte dann die gelb gefärbte Lösung so weit ab, daß sie gegen Kongopapier ganz schwach sauer reagierte. Es fiel ein harziger Niederschlag in kleiner Menge aus, der abfiltriert und mit den später zu erwähnenden Benzolausschüttelungen vereinigt wurde. Das nunmehr rotgelb gefärbte Filtrat machte ich mit Soda stark alkalisch und schüttelte erschöpfend mit Chloroform aus. Dann destillierte ich das Chloroform bis auf einen kleinen Rest ab und schüttelte diesen zunächst zweimal mit je 30 ccm 2 N Salzsäure, dann zweimal mit je 50 g Wasser aus. Die wässerige Lösung gab beim Versetzen mit Soda im Überschuß zunächst eine bräunliche ölige Fällung, die bei längerem Stehen z. T. kristallinisch erstarrte. Der Körper löste sich in verdünnter Salzsäure mit gelber Farbe. Durch Natriumperchloratlösung entstand ein gelber, zunächst harziger Niederschlag, der bei tagelangem Stehen völlig kristallisierte. Menge 0,5 bis 1,4 g. Das Perchlorat erwies sich als das Perchlorat des Körpers $C_{20}H_{22}N_4$.

Das gelb gefärbte Filtrat zog ich mit Äther völlig aus (10 mal), dampfte die schwach gelb gefärbte Ätherlösung auf ein kleines Volumen ab und löste den Rückstand in heißem Wasser. Die alkalisch reagierende Lösung neutralisierte ich unter Anwendung von Kongopapier mit Überchlorsäure und dampfte ein. Menge des ausgeschiedenen Perchlorates 1,3 g.

Schmelzpunkt 223° unter Aufschäumen. Dieses Perchlorat soll ebenfalls als Perchlorat des Körpers II bezeichnet werden.

Das Benzol, das einmal mit der verdünnten Salzsäure ausgezogen war, schüttelte ich dann so oft mit Salzsäure aus, bis diese nicht mehr gefärbt wurde. Das war nach fünfmaligem Ausschütteln der Fall. Die rot gefärbten salzsauren Lösungen übersättigte ich mit Soda, saugte den dadurch entstandenen Niederschlag ab und löste ihn in Chloroform. Beim Abdestillieren des Chloroforms hinterblieb ein brauner harziger Rückstand, der allmählich kristallisierte. Durch Absaugen auf Ton in einer Alkoholatmosphäre gewann ich daraus 1,2 g bis 1,9 g Triphenyldesoxykaffein vom Schmelzpunkt 235°. Der Körper erwies sich identisch mit dem aus Phenylmagnesiumbromid und Methoxy- und Aethoxykaffein erhaltenen Produkt vom Schmelzpunkt 235°. Die Identität der Körper konnte durch Bestimmung der Schmelz-

punkte zweier Mischproben festgestellt werden. Die Mischproben hatten dieselben Schmelzpunkte wie die reinen Körper.

### Körper 152°—153° aus Alkoxykaffein und 8-Phenylkaffein.

Den Körper 152°—153° aus Aethoxykaffein und Phenylmagnesiumbromid hat bereits H. Schulze[1]) beschrieben. Ich habe den analogen Körper aus Methoxykaffein und Phenylmagnesiumbromid und 8-Phenylkaffein und Phenylmagnesiumbromid dargestellt. Es hat sich bei der Untersuchung gezeigt, daß der Körper ziemlich labiler Natur ist. Bereits nach einigen Wochen werden die schönen gelben Nadeln schmierig und fangen an zusammenzubacken. Das erste von H. Schulze dargestellte Präparat ist jetzt, ca. 10 Jahre nach seiner Darstellung, zu einer mandelähnlich riechenden braunen Masse zusammengeschmolzen. Es ist deshalb der größere Teil der von mir dargestellten Substanz in das gut kristallisierende Perchlorat übergeführt worden, das beständiger zu sein scheint. Die Analyse ergab wegen der veränderlichen Natur des Körpers auch nur mäßig stimmende Werte.

Analyse des Körpers 152°—153° aus Methoxykaffein.

0,1916 S 0.5194 $CO_2$ 0,1138 $H_2O$

gefunden: 73,93 % C 6,65 % H.

0,2186 S 0,5934 $CO_2$ [2]) $H_2O$

gefunden: 74,03 % C.

Berechnet für $C_{20}H_{22}N_4$

75,39 % C 6,96 % H.

### Perchlorate der Körper $C_{20}H_{22}N_4$.

Ich habe die Perchlorate dieser Körper aus Methoxy-, Aethoxy- und 8-Phenylkaffein dargestellt und habe die Identität dieser Produkte feststellen können. Durch Kristallisation aus Alkohol und Äther erhielt ich orangegelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 161°—162°. Mischproben der Körper aus Alkoxykaffeinen

[1]) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **40**, 1746.

[2]) $H_2O$ ging verloren.

und dem 8-Phenylkaffein zeigten keine Depression des Schmelzpunktes.

Analyse des Perchlorats aus Methoxykaffein und Phenylmagnesiumbromid:

0,2202 S verloren bei 100° und 40 mm 0,0020 $H_2O$
= 0,90 % Verlust.

0,4566 $CO_2$ 0,1034 $H_2O$
gefunden: 56,55 % C 5,25 % H.

0,5252 S verloren bei 100° und 40 mm 0,0114 $H_2O$
= 2,17 % Verlust.

0,1732 S (getrocknet) gaben 21 ccm N bei 7° und 750 mm
gefunden: 14,59 % N.

0,2066 S gaben 25, 4 ccm N bei 7° und 754 mm.
gefunden: 14,87 %.

Analyse des Perchlorats aus 8-Phenylkaffein und Phenylmagnesiumbromid:

0,2104 S verloren bei 100° und 40 mm 0,0044 $H_2O$
= 2,18 % Verlust.

0,4288 $CO_2$ 0,1024 $H_2O$
gefunden: 56,77 % C 5,56 % H.

Berechnet für $C_{20}H_{22}N_4 \cdot HClO_4$
57,32 % C 5,53 % H 13,37 % N.

## Das Perchlorat des Körpers II aus Alkoxykaffeinen und 8-Phenylkaffein.

Das Perchlorat dieses Körpers, das aus 8-Phenylkaffein und Phenylmagnesiumbromid gewonnen wurde, hat bereits Steffens[1]) beschrieben. Es stellt, aus Alkohol und Äther kristallisiert, farblose Nädelchen dar vom Schmelzpunkt 223° unter Aufschäumen. Ich habe gefunden, daß dieser Körper auch aus dem Methoxy- und Aethoxykaffein entsteht. Die so erhaltenen Perchlorate gleichen dem aus dem 8-Phenylkaffein durchaus.

Eine Mischprobe der verschiedenen Perchlorate gab keine Depression des Schmelzpunktes. Somit dürfte ein Zweifel der

[1]) Diss. Halle 1912. 46.

Identität der Perchlorate der verschiedenen Provenienz nicht möglich sein. Die Analyse bestätigte den Befund.

0,4984 S aus Methoxykaffein mit NaOH und $NaNO_3$ verschmolzen gaben 0,2134 AgCl

Gefunden: 10,59 % Cl.

0,4225 S aus Methoxykaffein gaben nach Baubigny und Chavanne 0,1764 AgCl.

Gefunden: 10,33 % Cl.

0,2402 S aus Aethoxykaffein gaben 0,2908 Nitronperchlorat N. B.

Gefunden: 10,40 % Cl.

0,2294 S aus Aethoxykaffein 0,3872 $CO_2$, 0,1108 $H_2O$.

Gefunden: 46,03 % C, 5,40 % H.

0,2322 S aus Aethoxykaffein 0,3900 $CO_2$, 0,1078 $H_2O$.

Gefunden: 45,81 % C, 5,19 % H.

0,3529 S aus Methoxykaffein verbrauchten zur Sättigung des nach Kjeldahl entstandenen $NH_3$ 40,3 ccm $\frac{N}{10}$ HCl.

Gefunden: 16,37 % N.

0,3032 S aus Aethoxykaffein verbrauchten 34,2 ccm $\frac{N}{10}$ HCl.

Gefunden: 15,84 % N.

Berechnet für $(C_{27}H_{36}N_8O_2)(HClO_4)_2$ 45,94 % C, 5,43 % H, 15,89 % N, 10,06 % Cl.

Berechnet für $C_{14}H_{18}N_4O \cdot HClO_4$, 46,84 % C, 5,34 % H, 15,63 % N, 9,89 % Cl.

N. B. Die Chlorbestimmungen in den wasserlöslichen Perchloraten führte ich nach einem Vorschlage von Fichter, Z. f. anorg. Chemie, Bd. 98, S. 142 (1916), mit Hilfe des Nitrons aus in der von Busch für die Bestimmung der $HNO_3$ mit Nitron angegebenen Weise.

Ich wich nur insofern von der üblichen Arbeitsweise ab, als ich als Lösungs- und Auswaschmittel statt Wasser eine bei Zimmertemperatur gesättigte Lösung von Nitronperchlorat anwandte. Ich umging dadurch eine Korrektur für den in Lösung bleibenden Teil des Nitronperchlorates und konnte zum Auswaschen mehr Flüssigkeit anwenden.

### α- und β-Chlormethylat des Triphenyldesoxykaffeins.

3 g des Triphenyldesoxykaffeins wurden mit 10 ccm Jodmethyl drei Stunden im geschlossenen Rohr auf 145°—155° erhitzt. Von dem braungefärbten Reaktionsprodukt wurde der Überschuß des Jodmethyls auf dem Wasserbade abdestilliert und der Rückstand in Alkohol gelöst. Er löste sich mit dunkelbrauner Farbe, alsbald schieden sich aber blauviolette Kriställchen eines Perjodids von der Farbe des amorphen Phosphors ab. Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff wurde das Perjodid zerstört. Die hellgelb gefärbte Lösung schüttelte ich mit überschüssigem Chlorsilber. Das Filtrat von Halogensilber und Silbersulfid wurde auf ein kleines Volumen (ca. 50 ccm) eingedampft. Beim längeren Stehen schieden sich derbe Kristalle ab. Menge 2,7—2,8 g β-Chlormethylat.

Die Mutterlauge lieferte beim Einengen feine weiße Nädelchen, die zu einer kreideartigen Masse verfilzt waren. Menge 0,7 g = α-Chlormethylat.

Schmelzpunkt 262° im Paraffinbad unter Rotfärbung und Zersetzung, 262°—263° bei nochmaliger Darstellung.

In den Mutterlaugen blieben noch geringe Mengen von Chlormethylaten, die sich nicht kristallin erhalten ließen. Das Ausbeuteverhältnis an beiden Chlormethylaten war nicht ganz konstant, auch kristallisierte unter Umständen zunächst die kreideartige Modifikation aus, so daß erst die Mutterlauge die derben Kristalle lieferte.

0,5018 S β-Chlormethylat verloren bei 100° und 40 mm 0,0602 $H_2O$.
Gefunden: 11,99 % $H_2O$.
Berechnet für $C_{26}H_{24}N_4OCH_3Cl + 3\,^1/_2$ aq. 12,08 % $H_2O$.
0,4416 S β-Chlormethylat 0,1374 AgCl.
Gefunden: 7,69 % Cl.

0,5006 S α-Chlormethylat 0,1512 AgCl.
Gefunden: 7,47 % Cl.
Berechnet für $C_{26}H_{24}N_4OCH_3Cl$ 7,73 % Cl.

### Perchlorat der α-Methylammoniumbase aus Triphenyldesoxykaffein.

Aus der verdünnten Lösung des α-Chlorids fällt das α-Perchlorat auf Zusatz von Natriumperchlorat als weißer Niederschlag aus, der sehr leicht löslich in Alkohol ist. Kristallisiert nicht aus Alkohol und Äther. In heißem Wasser etwas löslich, kommt aber ebenfalls amorph heraus.

### Perchlorat der β-Methylammoniumbase aus Triphenyldesoxykaffein.

Aus einer verdünnten Lösung des β-Chlorids (von der Cl-Bestimmung) fällt das β-Perchlorat auf Zusatz von Natriumperchlorat als ein weißer Niederschlag aus, der nach dem Umkristallisieren aus Alkohol schöne glasglänzende Prismen ergibt.

Schmelzpunkt 180° unter Aufschäumen.
0,2014 S, 0,4572 $CO_2$, 0,1000 $H_2O$.
Gefunden: 61,91 % C, 5,56 % H.
Berechnet für $C_{26}H_{24}N_4OCH_3ClO_4$,
61,98 % C, 5,21 % H.

### Platinsalz der α-Methylammoniumbase aus Triphenyldesoxykaffein.

Aus einer Lösung von α-Chlorid in ziemlich viel Wasser fällt auf Zusatz von Platinchlorwasserstoffsäure ein Niederschlag aus, der bräunlich lachsfarbig ist. Beim Erwärmen ballte er sich zu einer geschmolzenen Masse zusammen, die in Alkohol in der Hitze leicht löslich war. Beim Erkalten kristallisierte das Salz in kleinen bräunlichen Prismen vom Zersetzungsprodukt 215°.

0,2026 S verloren bei 100° und 40 mm 0,0054 $H_2O$,
0,0306 Pt.
Gefunden: 15,52 % Pt.
Berechnet für $(C_{26}H_{24}N_4OCH_3)_2PtCl_6$ 15,56 % Pt.

**Platinsalz der β-Methylammoniumbase aus Triphenyldesoxykaffein.**

Aus einer Lösung von β-Chlorid in wenig Wasser entsteht auf Zusatz von Platinchlorwasserstoffsäure ein sämisch gelber amorpher Niederschlag. Der Niederschlag ist sehr schwer löslich in kochendem Alkohol, nimmt beim Kochen Kristallform an und stellt dann hell rötlichbraune Prismen dar.

Schmelzpunkt 244°—245° nicht ganz scharf unter Zersetzung.

0,2318 S, 0,0364 Pt.

Gefunden: 15,70 % Pt.

Berechnet für $(C_{26}H_{24}N_4OCH_3)_2\ PtCl_6$ 15,56 % Pt.

**Goldsalz der α-Methylammoniumbase des Triphenyldesoxykaffeins.**

Das Goldsalz fällt aus der Lösung des α-Chlorids auf Zusatz von Goldchlorid als gelber amorpher Niederschlag, heiß als Öl aus, der in Alkohol und Aceton leicht löslich ist, aus diesen Lösungsmitteln aber nur als Öl erhalten werden kann. Kristallisationsmittel ist Methylalkohol. Das Salz kristallisiert in gelbroten Kriställchen. In den Mutterlaugen bleibt ein gelbes Öl, das nicht kristallisiert.

Schmelzpunkt 217° unter Aufschäumen.

0,1594 S, 0,0404 Au.

Gefunden: 25,34 % Au.

Berechnet für $C_{26}H_{24}N_4OCH_3HAuCl_4$ 25,21 % Au.

**Goldsalz der β-Methylammoniumbase des Triphenyldesoxykaffeins.**

Auf Zusatz von Goldchlorid zu einer Lösung des β-Chlorids in Wasser bildet sich ein orangegelber Niederschlag. Dieser ist unlöslich in Alkohol, löslich in Aceton. Aus diesem Lösungs-

mittel kommt der Körper in orangeroten Prismen heraus. Schmelzpunkt 183° unter Aufschäumen (offenbar noch nicht rein). Besser noch kristallisiert das Salz aus Methylalkohol in derben, dunkel orangeroten Kriställchen.

Schmelzpunkt 217°.
0,2126 S, 0,0538 Au.
Gefunden: 25,31 % Au.
Berechnet für $C_{26}H_{24}N_4OCH_3 \cdot HAuCl_4$ 25,21 % Au.

**Perchlorat des Dihydrotriphenyldesoxykaffeins.**

5 g Triphenyldesoxykaffein wurden mit 15 ccm 50 % Jodwasserstoffsäure zwei Stunden im geschlossenen Rohr auf 140° erhitzt. Nach dem Erkalten und Öffnen des Rohrs goß ich die unverbrauchte Jodwasserstoffsäure von dem rötlichbraunen fest an den Wandungen haftenden Reaktionsprodukte, einem Perjodide, ab und fällte den in der Säure gelösten neuen Körper mit Jod als Perjodid. Dieses vereinigte ich nach dem Filtrieren mit der Hauptmenge des noch im Rohr befindlichen Produktes. Die harten Klumpen des Perjodids verrieb ich mit gereinigtem Sand, übergoß nach Zusatz von schwefliger Säure mehrmals mit heißem Wasser und filtrierte vom ungelösten Phosphor ab. Aus den klaren sauren Filtraten fällte Natriumkarbonat einen amorphen Niederschlag, der abfiltriert wurde.

Der alkalischen Mutterlauge konnte zuletzt noch der Rest des darin in Lösung gebliebenen Reduktionsproduktes durch mehrmaliges Ausschütteln mit Chloroform entzogen werden. Nach dem Abdestillieren des letzteren hinterblieb ein sirupöser Rückstand. Beide Rückstände wurden vereinigt und in 2 N Salzsäure gelöst. Die etwas trübe Lösung, die etwas nach Diphenylmethan roch, wurde stark verdünnt und mit Hilfe von Kieselguhr blank filtriert. Aus dem Filterrückstand ließ sich noch etwas unverändertes Ausgangsmaterial zurückgewinnen. Nebenbei zeigte sich die Anwesenheit von Benzophenon bezw. Diphenylmethan durch Geruch. Das blanke salzsaure Filtrat gab auf Zusatz von 20 % Natriumperchloratlösung eine dicke weiße Fällung eines Perchlorates, das abgesaugt wurde. Den nach dem Trocknen

gelblich gefärbten Niederschlag löste ich in wenig Alkohol und setzte vorsichtig Äther hinzu. Bei längerem Stehen kristallisierten feine Blättchen des Perchlorates aus. Menge 3,1—3,5 g. Durch Umkristallisieren aus Alkohol-Äther erhielt ich den Körper völlig weiß bezw. farblos.

Schmelzpunkt 235°—236° unter Aufschäumen.
0,2202 S verloren bei 100° und 40 mm 0,0002 $H_2O$.
0,2194 S (getrocknet), 0,4906 $CO_2$, 0,1116 $H_2O$.
Gefunden: 60,98 % C, 5,69 % H.
0,2196 S (getrocknet), 0,4934 $CO_2$, 0,1114 $H_2O$.
Gefunden: 61,28 % C, 5,67 % H.
0,2426 S, 0,1876 Nitronperchlorat[1]).
Gefunden: 6,65 % Cl, 18,64 % $ClO_4$.
Berechnet für $C_{26}H_{26}N_4O \cdot HClO_4$.
61,09 % C, 5,33 % H, 6,94 % Cl.

### Triphenyldihydrodesoxykaffein
(freie Base).

3 g des Perchlorates wurden in Wasser suspendiert, mit Natriumhydroxyd übersättigt und mit Äther ausgeschüttelt. Die Ausschüttelung mit Äther wurde oftmals wiederholt. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieb ein gelblich gefärbter Sirup, der auch bei längerem Stehen der Lösung in Äther nicht kristallisierte.

### Salze des Triphenyldihydrodesoxykaffeins.

Das Hydrochlorid konnte nicht in kristallisierter Form erhalten werden.

Das Hydrojodid fällt aus der heißen verdünnten Lösung des salzsauren Salzes auf Zusatz von heißer Jodkalium-

[1]) Die Bestimmung des Cl wurde so ausgeführt, daß das Perchlorat durch Kochen mit Soda zersetzt wurde. Von dem ausgeschiedenen Triphenyldihydrodesoxykaffein filtrierte ich ab, dampfte nach quantitativem Auswaschen die Lösung des $NaClO_4$ ab, nahm mit verdünnter Schwefelsäure auf und fällte nach nochmaligem Abdampfen mit Nitron wie auf Seite 23 angegeben.

lösung beim Erkalten als weißes Kristallpulver aus. Das Jodid zersetzt sich sehr leicht unter Jod-Abscheidung. Deshalb wurde auf die Analyse verzichtet.

### Goldsalz des Dihydrotriphenyldesoxykaffeins.

Das Aurichlorid fällt auf Zusatz von Goldchloridlösung als gelber Niederschlag aus. Es kristallisiert aus Aceton in gelben Kriställchen, die in Aceton ziemlich leicht, in Alkohol schwer löslich sind.

Schmelzpunkt 180° unscharf und unter Zersetzung.
0,2062 S verloren bei 100° u. 40 mm ca. 1 % $H_2O$, 0,0534 Au.
Gefunden: 25,90 % Au.
Berechnet für $C_{26}H_{26}N_4O\ HAuClO_4$ 25,94 % Au.

### Platinsalz des Dihydrotriphenyldesoxykaffeins.

Das Chlorplatinat fällt aus der Lösung des Hydrochlorids auf Zusatz von Platinwasserstoffsäure als fleischfarbener Niederschlag aus, der beim Erwärmen fein kristallinisch wird. Das mikrokristallinische Pulver wandelt sich bei längerem Stehen unter Alkohol, in dem es sehr schwer löslich ist, in hübsche bräunliche fleischfarbige Blättchen um.

Schmelzpunkt 250°—251° unter Zersetzung.
0,2062 S, 0,0324 Pt.
Gefunden: 15,72 % Pt.
Berechnet für $(C_{26}H_{26}N_4O)\ H_2PtCl_6$ 15,86 % Pt.

### Perchlorat des Acetyldihydrotriphenyldesoxykaffeins.

3 g des Perchlorats des Dihydrotriphenyldesoxykaffeins kochte ich mit 3 g entwässertem Natriumacetat und 12 g Essigsäureanhydrid eine Viertelstunde am Rückflußkühler. Sodann wurde durch Erhitzen im Wasserbade das überschüssige Essigsäureanhydrid verjagt und der Rückstand mit Wasser aufgenommen. Dann machte ich mit Natriumhydroxyd alkalisch und schüttelte mit Chloroform mehrmals aus. Die Chloroformaus-

schüttelungen versetzte ich mit ausgeglühtem Natriumsulfat und destillierte nach einiger Zeit das Chloroform ab. Das so erhaltene Acetylderivat war aus keinem Lösungsmittel kristallisiert zu erhalten. Ich löste deshalb in verdünnter Salzsäure und fällte die klar filtrierte Lösung des Hydrochlorids durch Zusatz von Natriumperchlorat im Überschuß. Nach dem Absaugen des Niederschlages und Trocknen löste sich der Körper in Alkohol außerordentlich leicht. Durch langsames Eingießen der alkoholischen Lösung in viel Äther gelang es endlich, das Perchlorat in kristallinischer Form zu erhalten. Das Acetylderivat kristallisierte in Nädelchen oder Blättchen vom Schmelzpunkt 149°—150° unter Aufschäumen. Das Salz enthält anscheinend ein Mol $C_2H_5OH$.

0,6040 S verloren bei 100° und 40 mm 0,0420 g = 6,95 % Verlust.
Berechnet für $C_{28}H_{28}N_4O_2 \cdot HClO_4 + C_2H_5OH$,
$C_2H_5OH$ 7,69 %.
0,1966 S (getr.), 0,4374 $CO_2$.
Gefunden: 60,68 % C.
0,1596 S (getr.), 0,3508 $CO_2$.
Gefunden: 60,71 % C.
0,1990 S (getr.), 0,0528 AgCl.
Gefunden: 6,56 % Cl.
Berechnet für $C_{28}H_{28}N_4O_2 \cdot HClO_4$.
60,79 % C, 6,41 % Cl.

## Phenylmagnesiumbromid und Aethoxykaffein + Schwefelkohlenstoff.

14,4 g Magnesium, 96 g Brombenzol, 0,2 g Jod wurden mit 300 ccm absolutem Äther in Reaktion gebracht und zu der erkalteten Lösung 23,6 g Aethoxykaffein in 1000 ccm Benzol, dem ich 10 ccm Schwefelkohlenstoff zusetzte, warm gelöst hinzugegeben. Die Mischung färbte sich zunächst grünlichgelb, nach sechsstündigem Erhitzen im Wasserbade nahm sie eine rotbraune Farbe an. Nach dem Stehen über Nacht zersetzte ich mit einem Gemisch von 100 g reiner Salzsäure und 200 g Eis im Scheidetrichter. Diese Ausschüttelung war gelbrot gefärbt und klärte

sich nur schwierig. Nach dreimaligem Ausschütteln mit Äther wurde die Lösung klar. Beim Neutralisieren mit Soda entstand eine braune harzige Fällung, die ich mit den späteren Ausschüttelungen mit Salzsäure vereinigte. Das hellgelbe Filtrat wurde mit Chloroform ausgeschüttelt, die rot gefärbte Chloroformlösung destillierte ich auf ein kleines Volumen ab. Nachdem ich den Rückstand mit Salzsäure behandelt hatte, wodurch die Lösung eine gelbe Farbe annahm, setzte ich Soda hinzu. Es entstand ein geringer orangegelber Niederschlag, der nur eine sehr geringe Menge eines Perchlorates lieferte, das nicht identisch ist mit dem Perchlorat des Körpers $C_{20}H_{22}N_4$. Das hellgelbe Filtrat hiervon wurde mit Äther ausgeschüttelt, die gelbe Ätherlösung abgedampft und in der bei Methoxykaffein beschriebenen Weise auf Perchlorat verarbeitet. Die Ausbeute davon ist sehr gering.

Die benzolische Lösung schüttelte ich mehrmals mit konzentrierter Salzsäure aus und machte die rot gefärbten Lösungen mit Soda alkalisch. Der ausgefallene harzige Niederschlag wurde in Chloroform gelöst und die rot gefärbte Chloroformlösung abdestilliert. Es blieb ein brauner höchst unangenehm riechender Rückstand zurück. Die auf Ton gestrichene syrupartige Masse lieferte lange intensiv gelb gefärbte Nadeln vom Schmelzpunkt 202°. Zeitweise erhielt ich ein Präparat, das den Schmelzpunkt 193° zeigte, der sich beim Umkristallisieren auch nicht änderte. Worauf diese Schmelzpunktsdepression beruht, konnte ich nicht feststellen. Auch das Präparat vom Schmelzpunkt 193° gab bei der Analyse dieselben Werte wie das höher schmelzende.

### Phenylmagnesiumbromid und Methoxykaffein + Schwefelkohlenstoff.

14,4 g Magnesium, 96 g Brombenzol, 0,2 g Jod wurden mit 300 ccm absolutem Äther in Reaktion gebracht und zu der erkalteten Lösung 22 g Methoxykaffein in 500 g Benzol, dem ich 10 ccm Schwefelkohlenstoff zusetzte, warm gelöst hinzugegeben.

Es treten ziemlich dieselben Erscheinungen bei der weiteren Verarbeitung auf wie sie schon bei der analogen Reaktion mit

Aethoxykaffein geschildert wurden. Auch die Ausbeute an den einzelnen Produkten war annähernd die gleiche. Als Hauptprodukt entstand auch hier der gelbe schwefelhaltige Körper vom Schmelzpunkt 202°, während die Ausbeute an Perchlorat vom Schmelzpunkt 223° ebenfalls sehr gering war.

### Schwefelhaltiger Körper aus den Alkoxykaffeinen.

Sowohl aus dem Aethoxykaffein wie aus dem Methoxykaffein entsteht unter den oben angegebenen Bedingungen das gleiche Produkt. Dieses kristallisiert aus Alkohol, in dem es kalt ziemlich schwer löslich ist, in langen, intensiv gelben Kristallen. Schmelzpunkt 202°. Der Körper ist leicht löslich in Chloroform, löslich in Alkohol und Benzol, schwer löslich in Aceton, Essigester und Äther. In konzentrierter Salzsäure löst er sich ebenfalls, fällt aber beim Verdünnen mit Wasser wieder aus. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Körper mit gelblicher Farbe, dabei tritt ein unangenehmer Geruch nach Schwefelkohlenstoff auf.

Die Analyse ergab:

0,2082 S aus Aethoxykaffein 0,4160 $CO_2$, 0,0870 $H_2O$.
Gefunden: 54,50 % C, 4,67 % H.
0,1890 S aus Methoxykaffein 0,3770 $CO_2$, $H_2O$ verloren.
Gefunden: 54,40 % C.
0,1937 S aus Methoxykaffein 0,3868 $CO_2$, 0,0790 $H_2O$.
Gefunden: 54,46 % C, 4,56 % H.
0,2211 S aus Methoxykaffein 0,4454 $CO_2$, 0,0910 $H_2O$.
Gefunden: 54,94 %C, 4,60 % H.
0,1808 S aus Aethoxykaffein geben 23 ccm N bei 10° und 768 mm.
Gefunden: 15,50 % N.
0,2038 S aus Methoxykaffein geben 26 ccm N bei 4° und 757 mm.
Gefunden: 15,66 % N.
0,2015 S aus Aethoxykaffein 0,2734 $BaSO_4$.
Gefunden: 18,64 % S.
0,2012 S aus Methoxykaffein 0,2912 $BaSO_4$.
Gefunden: 19,88 % S.

Berechnet für: $C_{28}H_{25}N_7S_4O_3 = (C_6H_5)_2C_{16}H_{15}N_7S_4O_3$.
53,71 % C, 4,03 % H, 15,68 % N, 20,51 % S.

**Phenylmagnesiumbromid und Kaffein + Schwefelkohlenstoff.**

14,4 g Magnesium, 96 g Brombenzol, 0,2 g Jod wurden mit 300 ccm absolutem Äther in Reaktion gebracht und zu der erkalteten Lösung 18,8 g Kaffein in $1\,^3/_4$ l Benzol unter Zusatz von 10 ccm Schwefelkohlenstoff warm gelöst hinzugegeben. Es entstand ein gelber amorpher Niederschlag, der sich bei sechsstündigem Erhitzen im Wasserbade nicht veränderte. Nach dem Stehen über Nacht wurde mit einem Gemisch von 100 g reiner Salzsäure und 200 g Eis im Scheidetrichter zersetzt. Diese erste Ausschüttelung wurde folgendermaßen verarbeitet:

Die wässerige Lösung, die gelb gefärbt war, wurde mit Äther durchgeschüttelt, um Benzol, Triphenylkarbinol etc. zu entfernen. Die klare Lösung wurde sodann mit Soda alkalisch gemacht; es fiel ein harziger Niederschlag aus, den ich in Chloroform löste. Nach dem Abdestillieren des Chloroforms hinterblieb eine halbkristallinische Masse, die auf Ton in einer Ätheratmosphäre abgesaugt wurde. Der Rückstand, der weiß und kristallin war, lieferte nach dem Umkristallisieren aus Alkohol Diphenyldesoxykaffein. Menge 0,2 g. Nebenbei enthielt der Rückstand etwas von dem weiter unten zu beschreibenden Stoffe.

Das alkalische hellgelbe Filtrat wurde mit Äther ausgeschüttelt, es gab nach dem Abdestillieren des Äthers eine weitere etwas größere Menge. Insgesamt 0,25 g. Aus verdünntem Alkohol kristallisiert der Körper in Blättchen vom Schmelzpunkt 204° unter Aufschäumen. Aus Essigester kristallisiert der Körper in weißen zarten Nädelchen. Er ist sehr leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser, unlöslich in Äther. Der Körper ist identisch mit einem Produkt, das sich in etwas größerer Menge bei der Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Kaffein ohne Schwefelkohlenstoffzusatz bildet. Dieser Körper soll von anderer Seite näher untersucht werden.

Die benzolischen Lösungen wurden durch oftmaliges Ausschütteln mit Salzsäure von einem schwach basischen Körper befreit. Der in Salzsäure übergegangene Körper wurde durch Soda abgeschieden und nach dem Absaugen in Chloroform gelöst. Nach dem Abdestillieren des Chloroforms auf ein kleines Volumen kristallisierte der Körper aus in Prismen. Menge 2,1—2,2 g. Der schwefelhaltige Körper ist ziemlich schwer löslich in Alkohol und kristallisiert daraus in langen schwach gelblichen Nädelchen vom Schmelzpunkt 207°. Aus Chloroform, in dem er ziemlich leicht löslich ist, kristallisiert der Körper in sehr schön ausgebildeten derben langen Prismen. Der Körper ist leicht löslich in Benzol, schwer löslich in Aceton und Essigester, sehr schwer löslich in Äther. Im Gegensatz zum Diphenyldesoxykaffein, das in konzentrierter Schwefelsäure mit intensiv orangegelber Farbe löslich ist, löst sich dieser Körper darin mit heller blaßgelber Farbe auf. Auch in konzentrierter Salzsäure löst er sich auf und fällt beim Verdünnen mit Wasser wieder aus.

Die Mutterlaugen wurden auf ein kleines Volumen eingedampft und über Ton abgesaugt. Es hinterblieb ein Rückstand, aus dem neben etwas schwefelhaltigem Körper 0,8 g Diphenyldesoxykaffein isoliert werden konnten.

0,2338 S, 0,3420 $CO_2$, 0,0734 $H_2O$.
Gefunden: 39,90 % C, 3,51 % H.

0,2338 S, 0,3456 $CO_2$, 0,0740 $H_2O$.
Gefunden: 39,47 % C, 3,47 % H.

0,2218 S, 0,3240 $CO_2$, 0,0682 $H_2O$.
Gefunden: 39,84 % C, 3,44 % H.

0,1630 S gaben 26,0 ccm N bei 10° und 742 mm.
Gefunden: 18,78 % N.

0,2510 S gaben 40,5 ccm N bei 10° und 768 mm.
Gefunden: 19,67 % N.

0,1662 S gaben 27,4 ccm N bei 10° und 743 mm.
Gefunden: 19,44 % N.

0,3074 S, 0,6308 $BaSO_4$.
Gefunden: 28,19 % S.

0,3036 S, 0,6125 $BaSO_4$.
Gefunden: 27,72 % S.

0,3024 S, 0,6106 $BaSO_4$.
Gefunden: 27,74 % S.
Berechnet für $C_{16}H_{17}N_7S_4O_3$.
39,70 % C, 3,54 % H, 20,30 % N, 26,56 % S.

### Phenylmagnesiumbromid und 8-Methylkaffein + Schwefelkohlenstoff.

14,4 g Magnesium, 96 g Brombenzol, 0,2 g Jod wurden mit 300 ccm Äther in Reaktion gebracht und zu der erkalteten Lösung 16,9 g 8-Methylkaffein in $1^3/_4$ l Benzol unter Zusatz von 10 ccm Schwefelkohlenstoff warm gelöst hinzugegeben. Es entstand ein gelbgrüner amorpher Niederschlag, der sich bei sechsstündigem Erhitzen im Wasserbade rotbraun färbte. Nach dem Stehen über Nacht wurde mit einem Gemisch von 100 g reiner Salzsäure und 200 g Eis im Scheidetrichter zersetzt. Nach dem Trennen wurde die benzolische Lösung nochmals 4—5 mal mit Salzsäure durchgeschüttelt, die sauren Lösungen mit Soda übersättigt und von dem harzigen Niederschlage abfiltriert. Nach dem Lösen desselben in Chloroform hinterblieb nach dem Abdestillieren des Chloroforms ein brauner Rückstand, der z. T. kristallinisch erstarrte. Durch Verdünnen mit Äther und Absaugen erhielt ich daraus 3 g schwefelhaltigen Körper.

Die Mutterlaugen lieferten nach dem Abdampfen und Aufstreichen des braunen harzigen Rückstandes auf Ton noch eine kleine Menge desselben Produktes, verunreinigt durch etwas 8-Methyldiphenyldesoxykaffein. Im ganzen Ausbeute an 8-Methyldiphenyldesoxykaffein 0,8 g.

Der schwefelhaltige Körper ist leicht löslich in Chloroform, löslich in Alkohol, Benzol, Aceton, Essigester, schwer löslich in Äther. Im Gegensatz zum Methyldiphenyldesoxykaffein löst er sich in konzentrierter Schwefelsäure mit hellgelber Farbe auf. Aus seiner Lösung in konzentrierter Salzsäure wird er durch Wasserzusatz wieder ausgefällt.

Schmelzpunkt 210°—211°.
0,2510 S, 0,3938 $CO_2$, 0,0940 $H_2O$.
Gefunden: 42,80 % C, 4,19 % H.

0,2048 S, 0,3224 $CO_2$, 0,0708 $H_2O$.
Gefunden: 42,94 % C, 3,86 % H.

0,1912 S gaben 30,8 ccm N bei 10° und 736 mm.
Gefunden: 18,82 % N.

0,1602 S gaben 23,8 ccm N bei 10° und 746 mm.
Gefunden: 17,59 % N.

0,2068 S gaben 30,4 ccm N bei 11,5° und 753 mm.
Gefunden: 17,51 % N.

0,3050 S, 0,5222 $BaSO_4$.
Gefunden: 23,52 % S.

0,3022 S, 0,5626 $BaSO_4$.
Gefunden: 25,58 % S.

0,2934 S, 0,5438 $BaSO_4$.
Gefunden: 25,46 % S.

Berechnet für: $C_{18}H_{21}N_7S_4O_3 = (CH_3)_2C_{16}H_{15}N_7S_4O_3$,
42,23 % C, 4,17 % H, 19,17 % N, 25,08 % S.

Die erste bei der Zersetzung des Reaktionsproduktes erhaltene saure Flüssigkeit schüttelte ich zunächst mit Äther durch und versetzte dann mit Soda in geringem Überschusse. Es fiel ein harziger Niederschlag aus, der abfiltriert, in Chloroform gelöst und nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels eine braune, zum Teil kristallinische Masse darstellte. Nach dem Verreiben mit Alkohol und Aufbewahren in einer Alkoholatmosphäre über Ton erhielt ich einen kristallinischen Rückstand, der neben wenig schwefelhaltigem Körper aus Methyldiphenyldesoxykaffein bestand.

Das Filtrat wurde mit Chloroform erschöpfend ausgeschüttelt und die zunächst bräunlich gefärbte Lösung zur Trockne abdestilliert. Der Rückstand löste sich größtenteils in heißem Wasser bis auf eine kleine Menge harziger Substanz. Die alkalisch reagierende Lösung machte ich mit 20 % Perchlorsäure schwach sauer und dampfte auf ein kleines Volumen ein. Es kristallisierte eine schwach bräunlich gefärbte Salzmasse aus, die auf Ton abgesaugt wurde. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol und Äther, dann nochmaligem Umkristallisieren aus Wasser, erhielt ich glasglänzende Prismen. Menge 4,8 g. Schmelzpunkt 214° unter Zersetzung.

Das Perchlorat ist identisch mit dem von O. Steffens[1]) beschriebenen. Ich fand allerdings einen etwas höheren Cl-Gehalt. Die Ursache dieser Differenz ist noch aufzuklären.

0,2954 S, 0,4570 Nitronperchlorat.
Gefunden: 13,29 % Cl.
0,5146 S, 0,7764 Nitronperchlorat.
Gefunden: 12,96 % Cl.
0,3768 S, 0,2022 AgCl.
Gefunden: 13,27 % Cl.

**Phenylmagnesiumbromid und 8-Phenylkaffein + Schwefelkohlenstoff.**

5,76 g Magnesium, 38,4 g Brombenzol, 0,2 g Jod wurden mit 125 ccm absolutem Äther in Reaktion gebracht und zu der erkalteten Lösung 9 g 8-Phenylkaffein in 700 ccm Benzol unter Zusatz von 10 ccm Schwefelkohlenstoff warm gelöst hinzugegeben. Es entstand ein grünlich-gelber Niederschlag, der sich bei sechsstündigem Erhitzen im Wasserbade rotbraun färbte. Nach dem Stehen über Nacht hatte sich eine bräunliche Fällung abgesetzt, während die Benzollösung ebenfalls bräunlich gefärbt war. Es wurde mit einem Gemisch von 40 g reiner Salzsäure und 80 g Eis im Scheidetrichter zersetzt.

Die wässerige Lösung war hellgelb gefärbt und etwas trübe. Sie wurde zunächst mit Äther zweimal durchgeschüttelt und mit Soda im Überschuß versetzt. Von dem geringen Niederschlage, der mit den anderen Ausschüttelungen der Benzollösung mit Salzsäure vereinigt wurde, filtrierte ich ab und schüttelte die hellgelbe klare Lösung mit Chloroform erschöpfend aus. Die auf ein kleines Volumen eingeengte Chloroformlösung schüttelte ich erst mit 7 % Salzsäure, dann mit Wasser aus, filtrierte und versetzte mit Soda im Überschuß. Dadurch entstand eine ölige, gelblich-braune Fällung, die allmählich zum Teil kristallinisch erstarrte. Die Fällung löste sich in verdünnter Salzsäure mit gelblicher Farbe (in Essigsäure nicht löslich, färbt sich aber gelb).

[1]) Diss. Halle 1912, 37.

Beim Zusatz von 20 % Natriumperchloratlösung fiel ein zunächst amorpher weißlicher Niederschlag aus, der sich allmählich in eine Masse schwach gelb gefärbter kugeliger Aggregate von kleinen derben Prismen umwandelte. Das Salz reinigte ich durch Kristallisation aus viel heißem Wasser. Menge 0,35 g. Aus Alkohol, in dem es auch heiß ziemlich schwer löslich ist, kommt es in derben, etwas gelblich gefärbten Kriställchen heraus. Der Körper ist stickstoffhaltig, aber frei von Schwefel. Schmelzpunkt 215°.

Eine nähere Untersuchung mußte wegen Mangel an Material unterbleiben.

Das hellgelbe Filtrat erschöpfte ich durch mehrfaches Ausziehen mit Äther. Die schwach gefärbten Ätherauszüge hinterließen nach dem Abdestillieren des Äthers einen etwas rötlich gefärbten sirupösen Rückstand, der sich in heißem Wasser fast völlig mit alkalischer Reaktion löste. Nach dem schwachen Ansäuern mit Perchlorsäure dampfte ich ein und erhielt ein Perchlorat, das zunächst schwach rosa gefärbt war, dessen Färbung aber durch Kochen mit Tierkohle beseitigt werden konnte. Menge 1,0 g.

Das Perchlorat ist identisch mit dem von O. Steffens[1]) bei der Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf 8-Phenylkaffein ohne Schwefelkohlenstoffzusatz erhaltenen Produkte.

Die benzolische Lösung wurde mit 39 % Salzsäure sechsmal ausgeschüttelt. Die salzsauren Lösungen, die gelb gefärbt waren, wurden filtriert und mit Soda übersättigt. Dadurch entstand ein graubräunlicher Niederschlag, der abfiltriert und in Chloroform gelöst wurde. Beim Abdestillieren des Chloroforms hinterblieb ein braun gefärbter Rückstand, der von gelblich-weißen Nadeln durchsetzt war. Durch Behandeln mit kaltem Alkohol erhielt ich aus ihm 1,05—1,1 g eines schwefelhaltigen Körpers, der in schwach gelblichen Nadeln kristallisiert. Er ist löslich in Chloroform und Benzol, schwer löslich in Alkohol, fast unlöslich in Äther. Während sich Triphenyldesoxykaffein mit konzentrierter Schwefelsäure intensiv blutrot färbt, gibt dieser Körper damit nur eine hellgelbe

[1]) Diss. Halle 1912, 46.

Lösung. Aus seiner Lösung in konzentrierter Salzsäure fällt er beim Verdünnen mit Wasser feinkristallinisch wieder aus.

Schmelzpunkt 219°.

0,1916 S, 0,3828 $CO_2$, 0,0706 $H_2O$.

Gefunden: 54,47 % C, 4,12 % H.

0,2045 S, 0,4064 $CO_2$, 0,0718 $H_2O$.

Gefunden: 54,20 % C, 3,92 % H.

0,1950 S gaben 23,9 ccm N bei 4° und 755 mm.

Gefunden: 15,03 % N.

0,2142 S gaben 26,8 ccm N bei 7,5° und 756 mm.

Gefunden: 15,14 % N.

0,2014 S, 0,3084 $BaSO_4$.

Gefunden: 21,04 % S.

0,2208 S, 0,3440 $BaSO_4$.

Gefunden: 21,40 % S.

Berechnet für $C_{28}H_{25}N_7S_4O_3$ oder $(C_6H_5)_2\,C_{16}H_{15}N_7S_4O_3$,
53,71 % C, 4,03 % H, 15,68 % N, 20,51 % S.

In den Mutterlaugen war noch etwas Triphenyldesoxykaffein vorhanden; ich konnte daraus neben etwas schwefelhaltigem Körper noch 1,3 g Triphenyldesoxykaffein isolieren.

---

Es ist mir eine angenehme Pflicht,

**Herrn Professor Dr. Schulze**

auch an dieser Stelle für die freundliche Anregung zu dieser Arbeit und die dauernde Unterstützung während deren Anfertigung meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

---

# Lebenslauf.

Am 23. Dezember 1889 wurde ich, Wilhelm Leonhard Düben, in Steutz, Kreis Zerbst in Anhalt, als Sohn des ev. Gutsbesitzers Wilhelm Düben und seiner Ehefrau Alwine, geb. Schmücker geboren. Im Alter von 9 Jahren kam ich auf das humanistische Gymnasium zu Zerbst, das ich im Januar 1907 krankheitshalber verließ. Ein schweres Beinleiden, das mich im Jahre 1902 bis 1903 bereits schon einmal von der Schule fernhielt, zwang mich abermals annähernd zwei Jahre aufs Krankenlager. Ende November 1908 ging ich auf das Gymnasium zu Coethen, das ich Ostern 1911 mit dem Zeugnis der Reife verließ.

Im Anschluß daran bezog ich die Universität Leipzig, die ich dann Michaelis 1912 mit der Universität München vertauschte. Seit Ostern 1913 studierte ich in Halle. In Leipzig und München studierte ich neben Chemie noch Jura. Am 29. Mai 1914 bestand ich mein anorganisches, am 18. Juni 1915 mein organisches Verbandsexamen. Meine mündliche Doktorprüfung bestand ich am 15. März 1917.

Ich hörte die Vorlesungen und Übungen folgender Herrn Professoren und Dozenten:

In Leipzig: Hantzsch, Stobbe, Deussen, Jaeger, Sohm.

In München: von Baeyer, Kreß.

In Halle: Vorländer, Schulze, Dorn, Menzer, Uphues, Beschke.

Allen meinen verehrten Lehrern bin ich zu großem Dank verpflichtet.